

УДК: 546.791.02.235: 543.51

ТОЧНЫЙ СПОСОБ ОПРЕДЕЛЕНИЯ ОТНОШЕНИЯ $^{235}\text{U}/^{238}\text{U}$ В ОКСИДАХ УРАНА С ПОМОЩЬЮ МЕТОДА ТИМС

А.В.Сапрыгин, Б.Г.Джаваев, А.А.Макаров
Уральский электрохимический комбинат
624130, Новоуральск Свердловской обл., Дзержинского, 2
bgd@ueip.ru

Поступила в редакцию 15 июля 2002 г.

Термоионизационная масс-спектрометрия широко применяется для определения изотопного состава урана. Один из основных ее недостатков - фракционирование изотопов при испарении. Существующие методы разными способами учитывают это явление, но имеют примерно равное ОСКО результатов измерений - 0,020-0,030 % отн. в диапазоне низкообогащенного урана. Специфика работ в ЦЗЛ потребовала создания нового способа определения отношения $^{235}\text{U}/^{238}\text{U}$ - в момент начала испарения пробы, что исключает почти все требования по обеспечению идентичности измерений стандартного образца и пробы, но возрастает роль пробоподготовки. ОСКО результатов измерений при этом составляет 0,015-0,020 % отн. Систематическая погрешность (0,49-0,51 % отн.) постоянна в большом диапазоне измеряемых отношений. Выявлена зависимость результатов анализа от температуры ионизатора.

Сапрыгин Александр Викторович - начальник ЦЗЛ Уральского электрохимического комбината, кандидат технических наук, лауреат Государственной премии РФ.

Область научных интересов: радиометрические и масс-спектрометрические методы анализа урановых материалов и объектов окружающей среды.

Джаваев Борис Григорьевич - руководитель группы ЦЗЛ Уральского электрохимического комбината, кандидат физико-математических наук.

Область научных интересов: анализ гексафторида урана масс-спектрометрическими методами.

Макаров Александр Анатольевич - инженер ЦЗЛ Уральского электрохимического комбината.

Область научных интересов: прецизионный изотопный анализ урановых материалов методами TIMS, ICP-MS-MS, EIMS, метрологическое обеспечение анализа.

Термоионизационная масс-спектрометрия (ТИМС) широко применяется для определения изотопного состава урана на предприятиях Минатома. Она обладает такими преимуществами, как простота обслуживания, универсальность анализа находящихся в различных фазовых состояниях урансодержащих материалов, широкий диапазон исследуемых проб по содержанию изотопов, высокая точность при определении малых содержаний изотопов (^{233}U , ^{234}U , ^{236}U). Перечисленные признаки говорят о том, что ТИМС и в дальнейшем будет применяться и развиваться.

Одним из основных недостатков термоионизационной масс-спектрометрии является то, что испаряющиеся в ходе анализа урановые соединения фракционируются, то есть легкие изотопы выгорают быстрее, чем тяжелые. Вследствие этого результаты анализа искажены на величину, изменяющуюся во времени. Существует большое количество методик выполнения измерений, в которых авторы пытаются наиболее точно учесть это явление и, тем самым, уменьшить погрешность измерений. Аналогичные разработки ведутся и в центральной заводской лаборатории Уральского электрохимического комбината (ЦЗЛ УЭХК).

При построении различных моделей испарения урановых соединений обычно используют закон дистилляции Рэлея [1]:

$$\gamma' = \frac{r}{R_0} = \gamma \left(\frac{Q_t}{Q_{t0}} \right)^{\gamma-1}, \quad (1)$$

где γ' - наблюдаемый коэффициент фракционирования; γ - отношение легкого и тяжелого изотопов в паре; R_0 - отношение легкого и тяжелого изотопов в пробе в начальный момент времени;

$\gamma = \sqrt{\frac{M_T}{M_L}}$ - коэффициент фракционирования;

$\frac{Q_t}{Q_{t0}}$ - доля неиспарившегося тяжелого изотопа;

Q_{t0} - начальная масса тяжелого изотопа;
 M_T, M_L - молекулярные массы паров, несущих тяжелый и легкий изотопы.

При этом используются следующие допущения:

- изотопный состав испаряющегося слоя пробы однороден;
- давления насыщенных паров и коэффициенты испарения различных изотопов одинаковы;
- поток испаряющихся молекул равен потоку конденсирующихся молекул, который имел бы место в случае равновесия с насыщенным паром;
- поверхность испарения каждого изотопа пропорциональна содержанию изотопа в испаряющемся слое и площади этого испаряющегося слоя.

Кривая, описывающая вид уравнения (1), приведена на рис. 1.

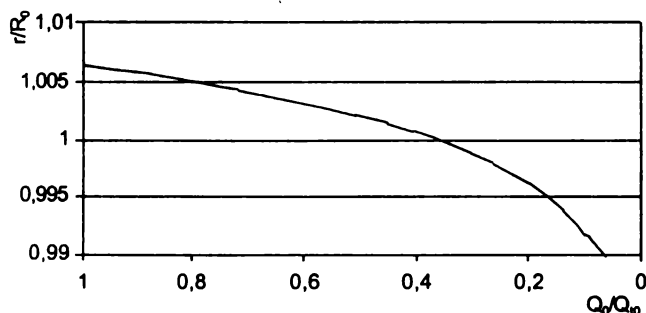


Рис. 1. Зависимость наблюдаемого коэффициента фракционирования от степени выгорания тяжелого изотопа для отношения изотопов $^{235}\text{U}/^{238}\text{U}$

Известные в настоящее время методики выполнения измерений можно условно разделить на две группы в зависимости от времени регистрации результатов анализа:

- начало отсчета после подъема тока накала испарителя (относительный способ) [2];
- регистрация результатов в течение всего анализа (интегральный способ) [3].

В случае начала отсчета после подъема тока накала испарителя необходимо иметь калибровочные характеристики прибора, получаемые при измерении стандартного образца в идентичных условиях.

Интегральный способ является абсолютным. Основные его недостатки - опасность неконтролируемой возгонки пробы при нагреве до температуры выше критической и опасность загрязнения пробы (анализируемая навеска примерно в 100 раз меньше обычно используемой).

Оба способа, несмотря на разницу между ними, имеют примерно равное относительное среднее квадратическое отклонение (ОСКО) результатов измерений (0,020 - 0,030 % отн.) в диапазоне низкообогащенного урана.

Относительный способ является более предпочтительным в условиях ЦЗЛ УЭХК. В нашем распоряжении находится более 200 партий ГСО 7980-2002, получаемых гравиметрическим методом из МСО 0257:2001, МСО 0258:2001, МСО 0285:2001 (п. 0098/3) и МСО 0286:2001 [4]. Относительная погрешность аттестованного отношения $^{235}\text{U}/^{238}\text{U}$ в ГСО 7980 составляет 0,010-0,020 % отн., что меньше случайной составляющей погрешности определения. Но специфика проведения работ такова, что затруднительно обеспечить идентичные условия анализа.

С другой стороны, несмотря на то, что в ЦЗЛ имеется опыт работы со слабыми урансодержащими растворами ГСО 7980 ($1 \cdot 10^{-4}$ % по урану), существует ряд объективных причин, не позволяющих реализовать интегральный способ.

Рекомендуемый фирмой-изготовителем приборов ("Finnigan MAT") способ определения не удовлетворяет нас большой погрешностью: ОСКО результатов измерений составляет около 0,05 % отн. (соответствует паспортному).

Исходя из описанных выше условий проведения анализов, нами был предложен принципиально другой способ определения отношения $^{235}\text{U}/^{238}\text{U}$. Как видно из рис. 1, кривая фракционирования изотопов имеет всего одну особую точку - в нулевой момент времени ($Q_t/Q_{t0} = 1$). Проведение измерений в нулевой точке исключает почти все требования по обеспечению идентичности измерений стандартного образца и пробы. Однако при этом возрастает роль пробоподготовки.

Проба должна представлять собой настолько чистый раствор уранилнитрата, насколько это возможно. В качестве катода-испарителя применяют танталовую фольгу, что уменьшает образование термоионов урана (UO^+ , UO_2^+) на испарителе. Катод-ионизатор изготавливают из ренийевой фольги, увеличивающей выход ионов металлического урана (U^+). Пробу в количестве 3-7 мкг по урану наносят на испаритель и тренируют (нагревают) на воздухе до образования трехоксида урана бурого цвета. Затем пробу в течение часа тренируют в вакууме при температуре ионизатора на 50-100 ° ниже температуры начала эмиссии ионов рения и тока накала испарителя около 0,5 А. Критерием правильной пробоподготовки является почти полное отсутствие термоионов

урана во время поднятия тока накала ионизатора до рабочей величины.

Поднятие тока накала ионизатора осуществляют по температуре ионизатора, определяемой пирометром. Рабочая величина температуры соответствует току эмиссии ионов $^{187}\text{Re}^+$ около $3 \cdot 10^{-12}$ А. Первая ступень поднятия тока накала испарителя идет до получения ионного тока U^+ примерно $2 \cdot 3 \cdot 10^{-13}$ А, после чего настраивают ионный источник на максимум выхода ионного тока урана и начинают измерения. В ходе измерений ток накала испарителя скачком поднимают до величины, соответствующей ионному току U^+ $6 \cdot 7 \cdot 10^{-11}$ А (вторая ступень). На рис.2 приведена полученная зависимость наблюдаемого коэффициента фракционирования от времени для отношения изотопов $^{235}\text{U}/^{238}\text{U}$.

Результат определения r_0 получают при построении тренда для времени анализа до 8 минут, проводя отброс значений, не укладывающихся в 2σ интервал (рис. 2):

$$r = A \cdot t + r_0,$$

где A - характеристика тренда; t - время с момента поднятия тока накала испарителя.

При предлагаемом способе расчета возникает

неисключенная систематическая погрешность (θ):

$$\theta = 0,5 \cdot A \cdot \tau_n,$$

где τ_n - время регистрации результата наблюдения, обычно $\tau_n = 8$ с.

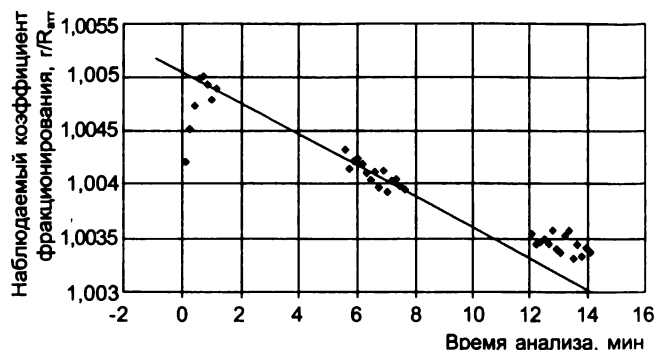


Рис.2. Зависимость наблюдаемого коэффициента фракционирования от времени анализа t для отношения изотопов $^{235}\text{U}/^{238}\text{U}$

В качестве примера в таблице приведены аналитические характеристики предлагаемого способа, полученные при разных температурах ионизатора (ГСО 7980-2002 П-256, масс-спектрометр МАТ-262 №510, данные 1999 г.) и при одной температуре ионизатора (МСО 0272:2001 п.0455/3, масс-спектрометр МАТ-262 №468, данные 2001 г.)

Результаты определения отношения $^{235}\text{U}/^{238}\text{U}$ (r_0) в ГСО 7980 П-256 и МСО 0272:2001 п. 0455/3

| Номер пробы | ГСО 7980 П-256 | | МСО 0272:2001 п. 0455/3 |
|--|----------------------------|---------------------------|----------------------------|
| | r_0 | Температура ионизатора, К | r_0 |
| 1 | 0,052924 | 2148 | 0,046909 |
| 2 | 0,052934 | 2157 | 0,046908 |
| 3 | 0,052906 | 2197 | 0,046926 |
| 4 | 0,052906 | 2204 | 0,046919 |
| 5 | 0,052916 | 2187 | 0,046912 |
| 6 | 0,052940 | 2111 | 0,046910 |
| 7 | 0,052923 | 2192 | 0,046907 |
| 8 | 0,052933 | 2158 | 0,046906 |
| 9 | 0,052920 | 2158 | 0,046907 |
| 10 | 0,052920 | 2195 | 0,046900 |
| 11 | 0,052932 | 2166 | 0,046897 |
| 12 | 0,052920 | 2172 | 0,046909 |
| Среднее значение, R | 0,052923 | | 0,046909 |
| ОСКО, % отн. | 0,019 | | 0,016 |
| Аттестованное значение, $R_{\text{атт}}$ | 0,052658 $\pm 0,000007$ | | 0,046680 $\pm 0,000023$ |
| Относительное отклонение среднего, % отн | 0,50 | | 0,49 |

На рис.3 приведены зависимости поведения наблюдаемого отношения изотопов $^{235}\text{U}/^{238}\text{U}$ во время анализа. Для получения результатов ис-

пользовали ГСО 7980 П-256 (см. таблицу).

Из таблицы и рис. 3 видно, что рассматриваемый способ определения отношения $^{235}\text{U}/^{238}\text{U}$ об-

ладает высокими аналитическими характеристиками, сравнимыми с характеристиками относительного и интегрального методов (ОСКО 0,016-0,020 % отн.). Систематическая погрешность (0,49-0,51 % отн.) постоянна в большом диапазо-

не измеряемых отношений.

Для оценки влияния воспроизводимости рабочих температур ионизатора на результат анализа была исследована эта зависимость.

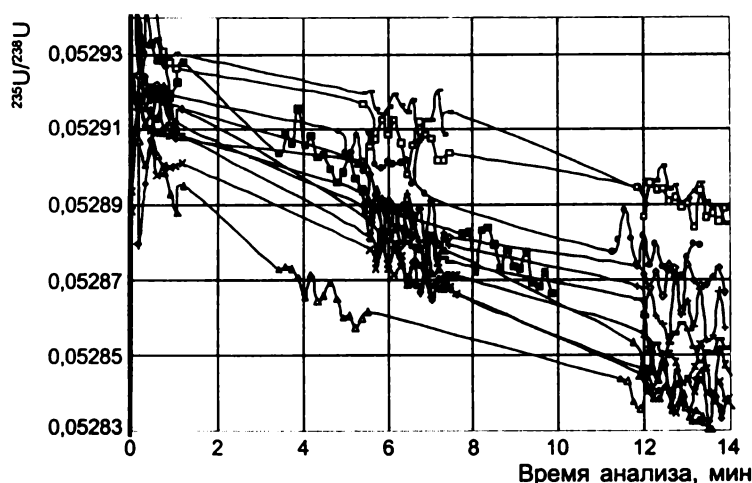


Рис.3. Зависимость наблюдаемого отношения изотопов $^{235}\text{U}/^{238}\text{U}$ от времени анализа проб ГСО 7980 П-256

На рис.4 приведена зависимость $\lg(r_0/R_{\text{атт}})$ от температуры ионизатора и ее линейный тренд $\lg(r_0/R_{\text{атт}}) = -0,0017983 + 0,001708(5040/T)$. Коэффициент корреляции при построении тренда равен 0,695. Это может быть объяснено влиянием ионизатора на процессы испарения пробы или изотопными эффектами при ионизации урана, например, разницей потенциалов ионизации изотопов уран-235 и уран-238 [5].

Предложенный способ используется в ЦЗЛ УЭХК с 1997 года, и хорошо себя зарекомендовал в условиях затруднительного воспроизведения идентичных условий анализа.

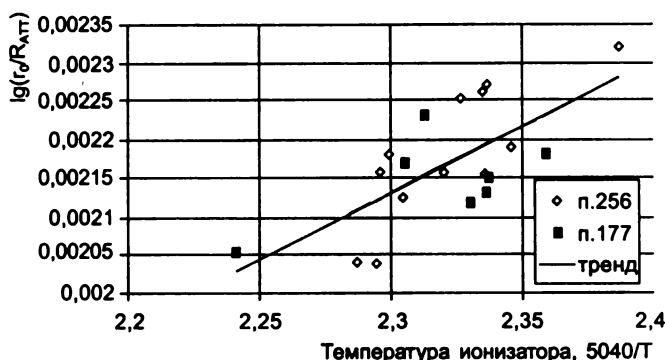


Рис.4. Зависимость $\lg(r_0/R_{\text{атт}})$ от температуры ионизатора $5040/T$ проб ГСО 7980 П-256 и П-177

ЛИТЕРАТУРА

1. Сысоев А.А. Изотопная масс-спектрометрия / А.А.Сысоев, В.Б.Артаев, В.В.Кашеев. М.: Энергоатомиздат, 1993. 288 с.
2. C1413-99. Standard Test Method for Isotopic Analysis of Hydrolyzed Uranium Hexafluoride and Uranyl Nitrate Solutions by Thermal Ionization Mass Spectrometry. // Annual Book of ASTM Standards. 2001. V.12.01. P.890-893.
3. Fiedler R. Report on Preliminary Experience with Total Evaporation Measurements in Thermal Ionization Mass Spec-

- rometry/R.Fiedler, D.Donohue, G.Grabmueller etc.// Int.J. Mass Spectrom.Ion Proc. 1994. V.132, №3. P.207-215.
4. Соловьев Г.С. Стандартные образцы изотопного состава урана / Г.С.Соловьев, А.В.Сапрыгин, В.А.Калашников, В.И.Тихин // Аналитика и контроль. 2000. Т.4, №1. С.72-74.
5. Зандберг Э.Я. Поверхностная ионизация / Э.Я.Зандберг, Н.И.Ионов. М.: Наука, 1969. 432 с.

* * * * *

ACCURACY METHOD OF RATIO $^{235}\text{U}/^{238}\text{U}$ DETERMINATION IN URANIUM OXIDES BY TIMS A.V.Saprygin, B.G.Djaveev, A.A.Makarov

We offer the new way of ratio $^{235}\text{U}/^{238}\text{U}$ determination by TIMS - at the moment of the sample evaporation beginning. It excludes almost all requirements on measurements identity maintenance both for the RSM and for a probe. But the sample preparation role grows. Thus the results RSD makes 0,015-0,020 %. The bias, caused by isotopes fractionation, is about 0,49-0,51 % rel., and it is constant in the large range measured ratios. The test results dependence on ionization filament temperature is revealed.